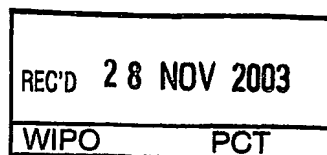


#2



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

<p>REMISE DES PIÈCES DATE 27 SEPT 2002 LIEU 75 INPI PARIS B. N° D'ENREGISTREMENT 0212034 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 27 SEP. 2002</p>		<p>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE ELMALEH Alfred INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE 1 et 4, avenue de Bois-Préau 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX FRANCE</p>	
<p>Vos références pour ce dossier (facultatif) Passox-MT/SH</p>			
<p>Confirmation d'un dépôt par télécopie</p>		<p><input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie</p>	
<p>2 NATURE DE LA DEMANDE</p>		<p>Cochez l'une des 4 cases suivantes</p>	
<p>Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/></p>			
<p>Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/></p>			
<p>Demande divisionnaire <input type="checkbox"/></p>			
<p><i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date _____</p>			
<p><i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date _____</p>			
<p>Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> <input type="checkbox"/></p>		<p>N° _____ Date _____</p>	
<p>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PASSIVATION PAR TRAITEMENT THERMIQUE OXYDANT DE CATALYSEUR D'HYDROTRAITEMENT SULFURE</p>			
<p>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</p>		<p>Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</p>	
<p>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</p>		<p><input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique</p>	
<p>Nom ou dénomination sociale</p>		<p>EURECAT S.A.</p>	
<p>Prénoms</p>			
<p>Forme juridique</p>		<p>Organisme professionnel</p>	
<p>N° SIREN</p>		<p>_____</p>	
<p>Code APE-NAF</p>		<p>_____</p>	
<p>Domicile ou siège</p>	<p>Rue</p>	<p>BP 45 - Quai Jean Jaurès</p>	
	<p>Code postal et ville</p>	<p>10 7 8 0 0 LA Voulte sur Rhône</p>	
	<p>Pays</p>	<p>FRANCE</p>	
<p>Nationalité</p>		<p>Française</p>	
<p>N° de téléphone (facultatif)</p>		<p>04.75.62.04.02 N° de télécopie (facultatif) 04.75.85.32.69</p>	
<p>Adresse électronique (facultatif)</p>			
<p><input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</p>			

REMISE DES PIÈCES
DATE **27 SEPT 2002**
LIEU **75 INPI PARIS**
N° D'ENREGISTREMENT **0212034**
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 G W / 010801

Vos références pour ce dossier : (facultatif)		
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		
Nom	ELMALEH	
Prénom	Alfred	
Cabinet ou Société	INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	1 et 4, avenue de Bois-Préau
	Code postal et ville	92185 RUEIL-MALMAISON CEDEX
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)	01.47.52.62.72	
N° de télécopie (facultatif)	01.47.52.70.03	
Adresse électronique (facultatif)		
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG [] [] [] [] [] []
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Rueil-Malmaison, le 27/09/2002		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

Département Brevets

Alfred ELMALEH
Chef du Département

Les catalyseurs d'hydrotraitement comprenant en général un support oxyde amorphe ou cristallisé (comme par exemple une alumine, une silice, une silice alumine, une zéolithe) sur lequel est déposé au moins un élément des groupes VIII et VI de la classification périodique ou une combinaison de plusieurs éléments issus de ces mêmes groupes comme par exemple
5 les solides désignés $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ doivent être préalablement sulfurés pour leur conférer des performances catalytiques pour l'ensemble des réactions d'hydroconversion des hydrocarbures, et notamment d'hydrotraitement (comme par exemple l'hydrodésulfuration, l'hydrodézotation, la démétallation) et d'hydrogénation d'hydrocarbures insaturés. Cette étape de sulfuration préalable à l'acte catalytique peut être
10 réalisée de deux manières différentes.

La première, dite sulfuration in situ, qui se caractérise par le fait que le catalyseur sous sa forme oxyde est, tout d'abord, chargé dans le réacteur de conversion d'hydrocarbure pour y être sulfuré. La seconde dite présulfuration hors site (« ex-situ »), comme décrite dans divers
15 brevets de la demanderesse (US-4719195, US-5397756, EP-A 785022) se démarque de la précédente par le fait que la sulfuration ou présulfuration du catalyseur est réalisée dans une unité particulière distincte du réacteur de conversion d'hydrocarbures et notamment localisée loin du lieu d'utilisation du dit catalyseur.

20 Dans le cadre de cette dernière méthode de sulfuration hors site, les phases sulfures, ainsi formées présentent une très grande réactivité vis à vis de l'air ambiant interdisant leur manipulation ultérieure sans un traitement complémentaire visant à limiter cette réactivité. Cette réactivité vis-à-vis des atmosphères oxydantes est décrite par une norme des Nations Unies qui définit deux classes de comportement, à savoir un comportement dit pyrophorique
25 et un comportement dit auto-échauffant.

Le caractère pyrophorique d'un composé se caractérise par une combustion spontanée à la mise sous atmosphère oxydante. Le caractère auto-échauffant se caractérise, par une élévation de température importante résultant d'une oxydation rapide lorsque le produit est chauffé dans
30 certaines conditions à une température de 140°C .

La phase sulfure obtenue à l'issue de ces procédés de présulfuration se révèle auto-échauffante ; pour remédier à ce défaut et pour rendre cette phase passivée, l'art antérieur décrit des méthodes consistant à faire adsorber à cette phase sulfure une certaine quantité d'oxygène.

Ces méthodes ont un certain effet, mais parfois insuffisant. Le brevet de l'art antérieur EP 0 707 890 décrit une étape de passivation oxydante d'un catalyseur préalablement sulfuré, sous un flux gazeux contenant moins de 30 % vol d'oxygène soit moins de 30 kPa en pression partielle d'oxygène (de préférence moins de 10 %, de 5 % ou de 1 %), ce traitement étant
5 réalisé à température ambiante. La demande de brevet WO-98/37.963 décrit également une étape de passivation oxydante d'un catalyseur de conversion préalablement sulfuré, sous un flux gazeux contenant 0,25-21 % vol. d'oxygène soit 0,25-21 kPa de pression partielle d'oxygène (de préférence 0,5-1,5 %) et à une température d'au plus 50°C.

Si ce traitement peut paraître suffisant pour la manipulation sous air de faible quantité de
10 catalyseur sulfuré et passivé, il ne permet pas sans prendre des précautions importantes un chargement sous air des réacteurs des unités d'hydrotraitement du dit catalyseur car le comportement auto-échauffant est encore bien trop marqué. On a donc recherché un procédé qui relève encore la température d'auto-échauffement tout en gardant autant que possible de bonnes performances catalytiques.

15 Ainsi, la présente invention propose un procédé de passivation par traitement thermique sous un flux gazeux contenant une pression partielle en oxygène, en présence ou non de vapeur d'eau, conférant ainsi au dit catalyseur un comportement non auto-échauffant.

Un avantage important du procédé de la présente invention, qui sera décrit en détail ci-
20 dessous, est le suivant : avec les procédés de l'art antérieur, certes il était possible dans certains cas de manipuler la phase sulfure à l'air ; en revanche, le chargement du catalyseur dans le réacteur en présence d'air pouvait provoquer un échauffement du catalyseur à cause de sa masse importante, et dès lors induire un environnement dangereux. Il était donc vivement déconseillé (bien que certains utilisateurs persistaient à le faire) de procéder à un
25 chargement de catalyseur sous air dans un réacteur, mais il était recommandé pour plus de sûreté d'opérer sous une atmosphère d'azote. Avec le procédé selon l'invention, le chargement sous air d'un réacteur par du catalyseur sous forme phase sulfure devient maintenant possible et sans danger.

30 Plus précisément, la présente invention concerne la mise en œuvre d'un procédé de passivation, postérieur à la sulfuration hors site du catalyseur, par traitement thermique en présence d'un gaz (ou flux gazeux) contenant de l'oxygène (par exemple provenant d'un air sec ou humide). Ce procédé de passivation peut tout aussi bien être mis en œuvre sur une charge catalytique disposée en lit fixe (tel que dans un réacteur tubulaire) ou sur une charge

5 catalytique disposée dans un lit en mouvement, notamment en lit mobile comme dans par exemple un four rotatif, un four à lit fluide, un four à bande ou un four à lit croulant. Dans l'invention, la phase sulfure est traitée à chaud, c'est-à-dire à une température supérieure à 50°C, ou encore égale ou supérieure à 55°C de préférence d'au plus 120°C ou encore entre 75 et 120°C, par un gaz ayant une pression partielle en oxygène de préférence d'au moins 2 kPa, de préférence au moins 7 kPa. Généralement, la pression partielle est d'au plus ou inférieure à 21,3 kPa. Cela permet d'être en présence d'une phase de moins en moins échauffante.

10 Comme les exemples le montrent, le procédé peut être réalisé avantageusement en deux étapes, la première avec une pression partielle d'oxygène de préférence supérieure ou égale à 2 kPa, et encore plus préférée d'au moins 7 kPa, la seconde étape avec une pression partielle en oxygène supérieure à celle de la première étape, la seconde étape débutant à la disparition de l'effet exothermique.

15 Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, en vue de réduire le comportement auto-échauffant du catalyseur préalablement sulfuré afin de permettre sa manipulation aisée sous air, en particulier lors de leur chargement dans les unités d'hydrotraitement, le dit catalyseur est traité en température sous un flux gazeux humide contenant une pression partielle en oxygène pouvant atteindre de préférence 21,3 kPa et une
20 pression partielle d'eau de préférence égale ou supérieure à 2 kPa et pouvant aller jusqu'à une atmosphère saturée d'eau.

Exemple 1 : Préparation du catalyseur de référence : sulfuration hors site sans passivation

25 Un catalyseur d'hydrotraitement contenant 18,9 % poids d'oxyde de molybdène et 4,2 % poids d'oxyde de cobalt déposés sur un support alumine de grande surface spécifique (220 m²/g) est sulfuré à pression atmosphérique par un mélange de composition 60 % volume de sulfure d'hydrogène (H₂S) et 40 % volume d'hydrogène (H₂). La sulfuration du catalyseur est obtenue en deux étapes, la première étant une phase de montée en température contrôlée
30 (5°C/min), la seconde un palier de 1,5 heures à la température finale de sulfuration de 300°C. Après sulfuration, le catalyseur est refroidi sous flux d'azote jusqu'à la température ambiante. Une partie du produit est transférée sous atmosphère d'azote pour analyse de taux de sulfuration. Le reste est isolé sous azote et sert à la caractérisation du comportement auto-échauffant et à la mesure d'activité en hydrodésulfuration de gasoil.

Le rapport molaire expérimental $S/Co+Mo$ et le taux de sulfuration sont indiqués dans le tableau ci dessous. Le taux de sulfuration est défini comme le rapport entre les ratios molaires $S/(Co+Mo)$ expérimental et $S/(Co+Mo)$ théorique, multiplié par 100, ce rapport théorique correspondant à la transformation totale des oxydes de molybdène MoO_3 et de cobalt CoO en sulfures respectivement MoS_2 et Co_9S_8 , est de : $[S/(Co+Mo)]_{theo} = 1,67$.

Reference	$S/(Co+Mo)$	Taux de sulfuration (%)
Catalyseur S	1,59	95

Le test d'auto-échauffement est celui défini par la norme UN, qui permet de classer des produits dangereux de la classe 4,2. Un test modifié est aussi utilisé afin d'apporter plus d'information sur la sensibilité du produit caractérisé.

Le test de la norme UN (code IMDG) : un catalyseur est placé dans un cube grillagé de 10 cm d'arête ; au centre de ce cube est introduit un thermocouple qui permet d'enregistrer l'élévation de température du cube de 1 litre rempli de catalyseur. L'ensemble cube et thermocouple est ensuite placé à l'intérieur d'une étuve ventilée sous air préalablement chauffée à 140°C. Pendant 24 heures, les températures de l'étuve et du cube de catalyseur sont enregistrées. Le catalyseur est déclaré auto-échauffant, si sa température, au cours des 24 heures de test, dépasse les 200°C. Il appartient alors à la classe de produits dangereux, classe 4,2, au sous groupe des solides 3190.

Le test modifié, pour déterminer la température d'auto-échauffement, reprend le même mode opératoire si ce n'est que la température de l'étuve varie autour de 140°C par pas de 10°C, jusqu'à ce que la température interne du cube de catalyseur ne dépasse plus les 200°C. A chaque température, c'est un nouveau litre de catalyseur qui est testé. La notion de température critique d'auto-échauffement (ou TCAE) est définie par la température minimale de l'étuve avant le déclenchement du comportement auto-échauffant du catalyseur caractérisé.

Parallèlement au test d'auto-échauffement, le catalyseur est chargé sous atmosphère d'azote dans le réacteur d'une unité de test d'hydrodésulfuration de gasoil. La mise en régime du catalyseur est obtenue par augmentation progressive de la température de l'ambiante à 350°C, en présence d'un débit de gasoil de 2 litres par litre de catalyseur et par heure, à une pression

d'hydrogène de 3 MPa et un débit d'hydrogène exprimé en ratio hydrogène sur huile de 400 l/l. Après 8 heures de stabilisation dans ces conditions, la température est ramenée à 330°C. Après 24 heures de stabilisation, les effluents liquides sont récoltés pendant 15 heures, le taux de soufre résiduel étant mesuré par Fluorescence X et comparé au taux initial du gasoil. Le

5 modèle d'activité utilise une expression mathématique adoptant un ordre de réaction de 1,5. L'activité massique relative (RWA) est exprimée par le ratio entre l'activité du catalyseur testé et celle du même catalyseur oxyde sulfuré en mode in situ par ajout de DMDS (diméthyl disulfure) dans la charge liquide.

10 Exemple 2 : Passivation oxydante à température ambiante

Le même catalyseur que celui utilisé dans l'exemple 1 est sulfuré (mêmes conditions que dans l'exemple 1) et purgé sous azote à température ambiante, puis passivé selon la procédure dite de passivation oxydante à température ambiante (20°C). Ce traitement est réalisé en deux

15 étapes. La première étape consiste en un traitement sous flux gazeux sec (air+azote) contenant une pression partielle en oxygène de 7,6 kPa. Le catalyseur est maintenu sous cette pression partielle en oxygène jusqu'à disparition de l'effet exothermique lié à la chimisorption de l'oxygène sur la phase sulfure (mesuré par la baisse de la température). La seconde étape est obtenue en stoppant l'alimentation en gaz diluant (azote) de façon à ce que la pression

20 partielle en oxygène soit celle d'un air sec (21,3 kPa). Le catalyseur est laissé sous ce flux d'air jusqu'à disparition de l'effet exothermique lié à l'interaction de l'oxygène et de la phase sulfure. Après ce traitement de passivation le catalyseur est stocké sous atmosphère d'azote. Une partie de l'échantillon est ensuite prélevée sous azote pour en analyser le taux de sulfuration et la teneur en oxygène fixée pendant le traitement de passivation. Le reliquat est

25 isolé sous cette même atmosphère pour la caractérisation de son comportement auto-échauffant et pour la mesure de son activité en hydrodésulfuration de gasoil.

Le ratio molaire S/Co+Mo, le taux de sulfuration ainsi que la quantité d'oxygène chimisorbée pendant le traitement de passivation sont présentés dans le tableau ci dessous. La quantité

30 d'oxygène chimisorbée est déterminée par la différence entre la perte au feu expérimentale mesurée sur le catalyseur passivé (traitement au four à moufle sous air à 500°C pendant 4 heures) et la perte au feu théorique définie pour un taux de sulfuration identique.

Reference	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O ₂ (%pds)
Catalyseur SP2	1,59	95	1,6

Le test d'activité sur ce catalyseur dénommé « catalyseur SP2 » utilise le même protocole de test que celui décrit dans l'exemple 1.

5 Exemple 3 : Passivation d'un catalyseur sulfuré par traitement thermique à moyenne température sous flux oxydant sec

Le même catalyseur que celui utilisé dans l'exemple 1 est sulfuré (mêmes conditions que dans l'exemple 1) et purgé sous azote à température ambiante. Le catalyseur est ensuite passivé en
10 utilisant le même protocole de passivation que celui utilisé dans l'exemple 2 à l'exception de la température de passivation qui est portée à 50°C. Une fois que le catalyseur est à cette température, le flux d'air/azote sec avec une pression partielle en oxygène de 7,6 kPa est introduit dans l'enceinte réactionnelle. Après disparition de l'effet thermique lié à la chimisorption de l'oxygène sur les phases sulfures, le flux d'azote est coupé et le catalyseur
15 est maintenu uniquement sous flux d'air (pression partielle en oxygène de 21,3 kPa). Il est maintenu sous cette atmosphère jusqu'à ce que la température revienne à 50°C, puis refroidi sous azote jusqu'à température ambiante. Le catalyseur SP3 ainsi obtenu est caractérisé selon une méthodologie analogue à celle de l'exemple 2.

Reference	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O ₂ (%pds)
Catalyseur SP3	1,59	95	1,7

20

Exemple 4 : Passivation d'un catalyseur sulfuré par traitement sous flux oxydant sec à faible pression partielle en oxygène

Le même catalyseur que celui utilisé dans l'exemple 1 est sulfuré (mêmes conditions que dans l'exemple 1) et purgé sous azote à température ambiante, puis réchauffé jusqu'à la
25 température de 100°C. Un flux gazeux constitué d'un mélange air/azote sec contenant une pression partielle en oxygène de 2,0 kPa est introduit. Le catalyseur est maintenu sous cette atmosphère jusqu'à ce que l'effet exothermique disparaisse totalement et que la température revienne à 100°C. Il est ensuite refroidi sous flux d'azote jusqu'à température ambiante. Le

catalyseur SP4 ainsi obtenu est caractérisé selon une méthodologie analogue à celle de l'exemple 2.

Reference	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O ₂ (%pds)
Catalyseur SP4	1,55	93	2,1

5 Exemple 5 : Passivation d'un catalyseur sulfuré par traitement thermique à haute température sous flux oxydant sec

Le même catalyseur que celui utilisé dans l'exemple 1 est sulfuré (mêmes conditions que dans l'exemple 1) et purgé sous azote à température ambiante, puis chauffé jusqu'à la température
10 de 120°C. Un flux gazeux constitué d'un mélange air/azote sec contenant une pression partielle en oxygène de 7,6 kPa est introduit. Après disparition de l'effet thermique, le flux d'azote est coupé et le catalyseur est maintenu uniquement sous flux d'air (pression partielle en oxygène de 21,3 kPa). Il est maintenu sous cette atmosphère jusqu'à ce que la température revienne à 120°C. Il est refroidi sous azote jusqu'à température ambiante. Le catalyseur SP5
15 ainsi obtenu est caractérisé selon une méthodologie analogue à celle de l'exemple 2.

Reference	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O ₂ (%pds)
Catalyseur SP5	1,37	82	5,5

La valeur du taux de sulfuration est plus faible que celle des catalyseurs précédents, à cause probablement d'un début d'oxydation des phases sulfures en dioxyde de soufre.

20

Exemple 6 : Passivation d'un catalyseur sulfuré par traitement thermique sous flux oxydant sec en lit fixe.

Le même catalyseur que celui utilisé dans l'exemple 1 est sulfuré (mêmes conditions que dans l'exemple 1) et purgé sous azote à température ambiante. Le catalyseur est ensuite passivé en
25 utilisant le même protocole de passivation que celui utilisé dans l'exemple 2 à l'exception de la température de passivation qui est portée à 100°C. Une fois que le catalyseur est à température de passivation, le flux d'air/azote sec contenant une pression partielle en oxygène de 7,6 kPa est introduit. Après disparition de l'effet thermique lié à la chimisorption de

l'oxygène sur les phases sulfures, le flux d'azote est coupé et le catalyseur est maintenu uniquement sous flux d'air (pression partielle en oxygène de 21,3 kPa). Après disparition de l'effet thermique, le catalyseur est refroidi sous azote jusqu'à température ambiante. Le catalyseur SP6 ainsi obtenu est caractérisé selon une méthodologie analogue à celle de l'exemple 2.

Reference	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O ₂ (%pds)
Catalyseur SP6	1,55	93	3,7

Exemple 7 : Passivation d'un catalyseur sulfuré par traitement thermique sous flux oxydant humide, en lit fixe.

Le protocole de préparation est analogue à celui de l'exemple 6, si ce n'est que l'air sec est remplacé par de l'air humide. Le mélange gazeux a des pressions partielles en oxygène de 7,6 kPa et en eau de 3,0 kPa. Le catalyseur SP7 ainsi obtenu est caractérisé selon une méthodologie analogue à celle de l'exemple 2. La quantité d'eau est déterminée par thermogravimétrie sous azote à 120°C.

Reference	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O ₂ (%pds)	H ₂ O (%pds)
Catalyseur SP7	1,51	91	3,7	1,8

Exemple 8 : Passivation d'un catalyseur sulfuré en lit mobile par traitement thermique sous flux oxydant sec

Le même catalyseur que celui utilisé dans l'exemple 1 est sulfuré dans une unité pilote à tube rotatif à pression atmosphérique par un mélange H₂S/ H₂ de composition volumique 60/40 à une température de 300°C pendant 3 heures. A la sortie du tube, le catalyseur est stocké dans une enceinte close maintenue sous balayage d'azote. Puis l'unité rotative est purgée sous azote et refroidie à la température de 100°C. Ensuite le catalyseur est à nouveau placé dans la trémie de chargement de l'unité rotative sous atmosphère d'azote. De l'air pur est introduit dans le four à un débit déterminé de façon à ce que la quantité d'oxygène introduite par unité de masse de catalyseur ne soit pas supérieure à 1,5 fois celle déterminée dans l'exemple 6, soit 200 Nlt/h d'air pour 1 kg/h de catalyseur sulfuré. Le temps de résidence du produit dans

le four est de 3 heures à 100°C. Ensuite, un échantillon est prélevé sous azote pour réaliser des analyses selon la même méthodologie que celle utilisée dans l'exemple 1.

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O ₂ (%pds)
Catalyseur SP8	1,60	96	4,2

5 Exemple 9 : Résultats des caractérisations et conclusion

Activité en hydrodésulfuration de gasoil, activité massique relative (relative weight activity RWA) et température critique d'auto-échauffement (TCAE) :

Référence	Caractéristique		Activité	RWA (%)	TCAE (°C)
-	Sulfuration in-situ		6,81	100	/
Catalyseur S	Sulfuration ex-situ et pas de passivation		6,68	98	<25
Catalyseur SP2	T=20°C – P _{O2} =7.6kPa	T=20°C – P _{O2} =21.3kPa	7,01	103	75
Catalyseur SP3	T=50°C – P _{O2} =7.6kPa	T=50°C – P _{O2} =21.3kPa	6,74	99	85
Catalyseur SP4	T=100°C – P _{O2} =2.0kPa	-	6,90	101	95
Catalyseur SP5	T=120°C – P _{O2} =7.6kPa	T=120°C – P _{O2} =21.3kPa	6,06	89	145
Catalyseur SP6	T=100°C – P _{O2} =7.6kPa	T=100°C – P _{O2} =21.3kPa	6,78	100	115
Catalyseur SP7	T=100°C – P _{H2O} =3.0kPa - P _{O2} =7.6kPa	T=100°C – P _{H2O} =3.0kPa - P _{O2} =21.3kPa	6,64	98	135
Catalyseur SP8	T=100°C – P _{O2} =21.3kPa lit mobile	-	6,91	101	140

10

En conclusion, il apparaît qu'un catalyseur sulfuré non passivé ne peut pas être manipulé sous air. La seule passivation oxydante à température ambiante, améliore leur comportement auto-échauffant pour autoriser certaines manipulations du produit sous air. Néanmoins le produit reste sensible et il ne serait pas prudent d'en autoriser le chargement sous air dans de grosses unités d'hydrotraitement. Un traitement thermique (température supérieure à 50°C), pour la passivation oxydante, sous une pression partielle en oxygène de préférence d'au moins 7 kPa est utile pour amoindrir suffisamment ce caractère auto-échauffant. Une valeur considérée comme acceptable pourrait de préférence se situer à partir d'une TCAE de 100°C. Les critères opératoires permettant d'améliorer les propriétés d'auto échauffement sont la température, les pressions partielles d'oxygène et d'eau ainsi que le type de procédé. La température doit être suffisamment élevée, au-delà de 50°C, pour modifier en profondeur la phase sulfure. La

15

20

quantité d'oxygène doit être suffisante, de préférence au-delà de 2,0 kPa, selon les exemples réalisés, même si ces valeurs ne sont pas exhaustives ; autrement dit il est éventuellement possible qu'un gaz ayant une pression partielle en oxygène de moins de 2 kPa puisse être satisfaisant à condition que la température et le temps de traitement puissent compenser ce paramètre.

5 D'autre part, le couple température/pression partielle d'oxygène doit être ajusté pour contrôler l'intensité de la réaction d'oxydation. L'exemple 5 montre ainsi que la passivation est très efficace, mais s'effectue au détriment du taux de sulfuration (perte de soufre par volatilisation de dioxyde de soufre) et de l'activité catalytique. Des températures inférieures à 120°C sont
10 donc avantageuses.

Enfin, l'ajout d'humidité dans le gaz permet encore d'améliorer l'effet passivant ainsi que le passage dans un four à lit mobile plutôt qu'un lit fixe.

D'autre part, il est remarquable de constater que ce nouveau procédé de passivation oxydante en traitement thermique en présence ou non de vapeur d'eau n'altère en rien les performances
15 catalytiques des phases sulfures pour les réactions d'hydrotraitement.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de passivation oxydante hors-site d'un catalyseur d'hydroconversion d'hydrocarbures dans lequel ledit catalyseur présulfuré est soumis, à température supérieure à 50 °C,
5 à un traitement par un gaz contenant de l'oxygène moléculaire.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la pression partielle en oxygène dans le gaz est d'au moins 2 kPa.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la pression partielle en oxygène dans ledit gaz est d'au moins 7 kPa.
- 10 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la pression partielle en oxygène dans le dit gaz est d'au plus à 21,3 kPa.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le dit gaz est sec.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le dit gaz est humide.
7. - Procédé selon la revendication 6 dans lequel la pression partielle d'eau est d'au moins
15 2 kPa.
8. - Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la température de traitement par ledit gaz est comprise entre 75 et 120°C.
- 9 - Procédé selon l'une des revendications précédentes appliqué aux catalyseurs d'hydrotraitement.
- 20 10. - Procédé selon l'une des revendications précédentes appliqué aux catalyseurs d'hydrogénation.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes mis en œuvre dans le cadre d'un procédé fonctionnant en lit fixe.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes mis en œuvre dans le cadre d'un
25 procédé fonctionnant avec un lit en mouvement.

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR
(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

0212034

TITRE DE L'INVENTION :

**PASSIVATION PAR TRAITEMENT THERMIQUE OXYDANT DE CATALYSEUR
D'HYDROTRAITEMENT SULFURE**

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

ELMALEH Alfred
Chef du Département Brevets
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
1 et 4, avenue de Bois-Préau
92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX France

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique)

DUFRESNE Pierre,
demeurant : 26, rue Florian, 26000 VALENCE, France

LABRUYERE Franck,
demeurant : Le Village, 07800 SAINT GEORGES LES BAINS, France

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire
Rueil-Malmaison, le 27 septembre 2002

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
Département Brevets


Alfred ELMALEH
Chef du Département

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.